

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 717 976 A2**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:

26.06.1996 Patentblatt 1996/26

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **A61K 6/083**

(21) Anmeldenummer: **95119769.8**

(22) Anmeldetag: **15.12.1995**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL**

(30) Priorität: **23.12.1994 DE 4446033**

(71) Anmelder: **HERAEUS KULZER GMBH**  
**63450 Hanau (DE)**

(72) Erfinder:

- **Erdrich, Albert, Dr.**  
**D-61231 Bad Nauheim (DE)**

• **Eck, Michael**

**D-61389 Schmitten (DE)**

• **Reischl, Kurt**

**D-35799 Merenberg 2 (DE)**

• **Weber-Pelka, Slawomira**

**D-61352 Bad Homburg (DE)**

(74) Vertreter: **Kühn, Hans-Christian**

**Heraeus Holding GmbH,**  
**Stabsstelle Schutzrechte,**  
**Heraeusstrasse 12-14**  
**63450 Hanau (DE)**

(54) **Polymerisierbares Dentalmaterial**

(57) Es wird ein polymerisierbares Dentalmaterial beschrieben, das neben monomeren Di- und Poly(meth)acrylaten als anorganischen Füllstoff eine synthetische kristalline Kieselsäure mit Schichtstruktur in feinteiliger Form und feinstgemahlenes Glas enthält.

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein polymerisierbares Dentalmaterial, das monomere (Meth)Acrylsäureester, feinteiligen anorganischen Füllstoff und einen Polymerisationskatalysator enthält.

Das erfindungsgemäße Dentalmaterial - ein Komposit - eignet sich besonders zur Herstellung von Zahnfüllungen, Kronen, Brücken, Verblendungen, Inlays, Onlays und künstlichen Zähnen sowie als Befestigungszement.

Polymerisierbare Dentalmaterialien zur Herstellung von Zahnfüllungen sind seit vielen Jahren bekannt. Die ersten dieser Materialien bestanden aus Mischungen von monomerem mit polymerem Methylmethacrylat, die durch Zusatz eines Katalysators bzw. eines Systems aus Katalysator und Beschleuniger innerhalb weniger Minuten unter den im Munde herrschenden Bedingungen aushärteten.

Eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften dieser Dentalmaterialien wurde durch den Zusatz von feinteiligen Füllstoffen, wie Quarz oder Aluminiumsilicaten, eine Verbesserung der ästhetischen Wirkung durch die Entwicklung neuer Katalysator-Systeme, die keine Verfärbung mehr verursachen, und eine Verringerung der Polymerisationsschrumpfung durch die Verwendung von Methacrylsäureestern höherer Alkohole neben oder anstelle von Methylmethacrylat erreicht.

Das erste dieser neuen Materialien wurde von Rafael L. Bowen entwickelt und in der US-Patentschrift 3 066 112 beschrieben. Es enthält als monomeres Bindemittel im wesentlichen ein durch Reaktion eines Bis-Phenols mit Glycidylacrylat beziehungsweise -methacrylat dargestelltes Diacrylat oder Dimethacrylat und als anorganischen Füllstoff feinteiliges Siliciumdioxid, vorzugsweise in silanisierter Form. Das von Bowen gefundene Bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)-phenyl]-dimethylmethan, auch als Bis-GMA oder Bowen-Monomer bezeichnet, ist heute in den meisten der im Handel befindlichen Dentalmaterialien enthalten.

Ein Beispiel für ein weiteres Komposit - ein Dentalmaterial, das neben organischen Monomeren einen feinteiligen anorganischen Füllstoff enthält - wird in der US-Patentschrift 3 539 533 beschrieben. Das polymerisierbare Bindemittel ist dabei ein Gemisch aus Bis-GMA, Bisphenol A-dimethacrylat, verdünnendem Monomer, besonders Triethylenglykoldimethacrylat, und gegebenenfalls Methacrylsäure in geringer Menge, das zusammen mit etwa 65 - 75 Gewichts-% des anorganischen Füllstoffs, zum Beispiel aus Siliciumdioxid, Glas, Aluminiumoxid oder Quart, verwendet wird. Der anorganische Füllstoff kann eine Teilchengröße von etwa 2 - 85 Mikrometer besitzen; zur Verbesserung des Verbundes Kunststoff/Füllstoff wird er mit einem Silan, wie zum Beispiel 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan, vorbehandelt.

Aus DE 24 03 211 C3 ist ein Werkstoff für Dentalzwecke (Füllungsmaterialien für Kavitäten, Materialien für Befestigungszemente, Versiegelungs- und Schutzüberzugsmassen, Kronen- und Brückenmaterialien, Prothesenmaterialien, Massen zur Herstellung künstlicher Zähne) bekannt, der neben polymerisierbarem Acrylat beziehungsweise Methacrylat als anorganischen Füllstoff mikrofeines (hochdisperses) Siliciumdioxid mit einer Teilchengröße von etwa 0,01 - 0,4 Mikrometer enthält. Das polymerisierbare Monomer besteht dabei aus Bis-GMA oder einem anderen Derivat des Bisphenol A oder einem Reaktionsprodukt aus Hydroxyalkylmethacrylaten und Diisocyanaten, gegebenenfalls zusammen mit monomeren kurzkettigen Methacrylaten und/oder Diacrylaten beziehungsweise Dimethacrylaten. Die aus dem den mikrofeinen Füllstoff enthaltenden Werkstoff hergestellten Zahnfüllungen und dergleichen zeichnen sich durch ihre Hochglanzpolierbarkeit und durch eine der Transparenz natürlicher Zähne ähnliche Transparenz aus.

Aus DE 24 05 578 A1 ist es bekannt, in einem zu hochglanzpolierbaren Produkten zu verarbeitenden Dentalwerkstoff neben Estern der Methacrylsäure als anorganischen Füllstoff durch Fällung oder Flammhydrolyse hergestellte amorphe Kieselsäure mit einer maximalen Teilchengröße von 0,07 Mikrometer, gegebenenfalls im Gemisch mit feinteiligem Glas, dessen Teilchengröße 5 Mikrometer nicht überschreiten sollte, zu verwenden. Als Methacrylsäureester werden darin Bis-GMA, 2,2-Bis-[p-(2-hydroxyethoxy)-phenyl]-propandimethacrylat und Triethylenglykoldimethacrylat genannt.

Ein sowohl konventionelle als auch mikrofeine anorganische Füllstoffe enthaltendes Dentalmaterial - dafür hat sich die Bezeichnung Hybrid-Komposit eingebürgert - wird zum Beispiel auch in der internationalen Patentanmeldung WO 81/02 254 beschrieben. Es enthält ein Füllstoff-Gemisch aus hydrophobem Siliciumdioxid mit einem Durchmesser von 0,01 - 0,04 Mikrometer und Glas, zum Beispiel röntgenopakes barium- oder strontiumhaltiges Glas, mit einem Durchmesser von 2 - 30 Mikrometer. Als polymerisierbare Monomere dienen Bis-GMA oder ethoxyliertes Bisphenol A-dimethacrylat und Triethylenglykoldimethacrylat. Das Material wird als Zahnfüllungsmaterial und zum Verblenden von zum Beispiel gegossenen Gold-Kronen verwendet.

Nach DE 35 32 997 A1 lassen sich Composite für die Dentalpraxis dadurch herstellen, daß kugelförmige Kieselsäurepartikel, die durch Ultraschallvernebelung von Kieselölen erhalten werden, in zur Polymerbildung geeignete Mischungen eingebracht werden. Die einen Durchmesser zwischen 0,1 und 4 Mikrometer aufweisenden und gegebenenfalls mit einem Silanhaftmittel modifizierten Kieselsäurepartikel können auch in Kombination mit anderen anorganischen Füllstoffen eingesetzt werden. Die Composite eignen sich besonders als Kronen- und Brückenmaterial und als kalthärtendes Zahnfüllungsmaterial anstelle von Amalgam. Die besonderen Eigenschaften des Komposits sind:

gute Verarbeitbarkeit und leichte Modellierbarkeit dentaler Werkstücke auch bei Füllstoff-Konzentrationen > 70 %, geringer Thixotropie-Effekt durch den Zusatz der kugelförmigen Kieselsäure im Vergleich zur amorphen Kieselsäure,

vollständige klebfreie Aushärtung durch Bestrahlung auch bei Schichtdicken > 2 mm,

gleich große Mikrohärtewerte auf der Ober- und Unterseite des Werkstücks,  
Herstellung von hochglänzenden, glatten Oberflächen.

DE 37 08 618 C2 und 38 26 233 C2 betreffen Kunststoff-Zahnersatzteile mit einem abrasionsfesten, hochglanzpolierbaren Mantel aus 10 - 90 Gewichts-% hochdisperses Siliciumdioxid mit einer Teilchengröße von 0,01 - 0,4 Mikrometer enthaltendem Kunststoff. Der Mantel umhüllt einen eine hohe Biegefestigkeit und einen hohen Biegemodul aufweisenden Kern, der 30 - 90 Gewichts-% eines anorganischen Füllstoff-Gemisches aus 60 - 100 Gewichts-% Siliciumdioxid, Lithiumaluminiumsilicat-Glas und/oder Strontiumaluminiumsilicat-Glas mit einer mittleren Teilchengröße von 0,7 - 5 Mikrometer oder Bariumaluminiumsilicat-Glas mit einer mittleren Teilchengröße von 0,7 - 10 Mikrometer und 0 - 40 Gewichts-% hochdisperses Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 0,01 - 0,4 Mikrometer enthält. Der Kunststoff von Kern und Mantel ist vorzugsweise ein Polymer aus Bis-GMA, ethoxyliertem Bisphenol A-diacrylat beziehungsweise -dimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Dodecandiolmethacrylat, Diurethandimethacrylat aus 2-Hydroxyethylmethacrylat und 2,2,4-Trimethylhexamethylenendiisocyanat, Bis-(acryloyloxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan und/oder Bis-(methacryloyloxymethyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan. Die Zahnersatzteile eignen sich für die Versorgung mit Kronen, Brücken, Inlays und dergleichen.

EP 0 475 239 A2 betrifft einen polymerisierbaren Dentalwerkstoff auf Basis eines ethylenisch ungesättigten Monomers, der neben einem Katalysator für die Kalt-, Heiß- und/oder Photopolymerisation 20 - 90 Gewichts-% eines anorganischen Füllstoffs aus einer Mischung aus (A) amorphen, kugelförmigen Teilchen aus Siliciumdioxid und bis zu 20 Mol-% eines Oxids mindestens eines Elements der Gruppen I, II, III und IV des Periodensystems mit einem Brechungsindex von 1,50 bis 1,58 und einer durchschnittlichen Primärteilchengröße von 0,1 bis 1,0 µm und (B) Quarz-, Glaskeramik- oder Glaspulver oder deren Mischungen mit einem Brechungsindex von 1,50 bis 1,58 und einer durchschnittlichen Primärteilchengröße von 0,5 bis 5,0 µm sowie gegebenenfalls geringen Mengen an weiteren Füllstoffen zur Erhöhung der Opazität und Einstellung der Viskosität enthält. Die aus dem Dentalwerkstoff hergestellten Fertigteile zeichnen sich durch ihre gute Transparenz und Polierbarkeit aus.

Aus DE 41 10 612 A1 ist ein Dentalmaterial bekannt, das neben monomeren Dimethacrylaten und einem α-Diketon/Amin-System als Katalysator für die Photopolymerisation ein Füllstoff-Gemisch aus 80 - 90 Gewichts-% Bariumaluminiumsilicatglas mit einer mittleren Teilchengröße von 0,5 - 1,5 Mikrometer und 10 - 20 Gewichts-% Siliciumdioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 0,04 - 0,06 Mikrometer enthält. Aus dem Dentalmaterial lassen sich röntgenopake, abrasionsfeste und hochglanzpolierbare Zahnfüllungen und Inlays herstellen.

Befestigungszemente werden benutzt, um Inlays, Onlays, Kronen, Brücken, auch sogenannte Klebe- oder Adhäsivbrücken (Maryland-Brücken), Verblendschalen und dergleichen mit der Zahnschmelz zu verbinden. Neben infolge von Abbindevorgängen härtenden Zementen, wie zum Beispiel den Zinkoxid-Phosphat-Zementen, sind zunehmend auch solche in Gebrauch, die durch Polymerisation aushärten. Die polymerisierbaren Befestigungszemente enthalten als Monomere üblicherweise Ester der Acrylsäure beziehungsweise Methacrylsäure, meist einen feinteiligen anorganischen Füllstoff und daneben die Polymerisation auslösende Katalysatoren.

Aus EP 0 064 834 B1 ist ein Klebstoff zum Ankleben eines Gegenstandes an einen Zahn bekannt, der ein Bindemittelharz, verdünnendes Monomer, einen anorganischen Füllstoff in einer Menge von mindestens 20 Gewichts-% und einen Photoinitiator zur Auslösung der Polymerisation bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht enthält. Als Photoinitiator wird ein Gemisch aus einem α-Diketon, ausgewählt aus zum Beispiel Campherchinon, Benzil, Biacetyl, 9,10-Phenanthrenchinon und Naphthochinon, und einem Amin, besonders einem Dialkanol- oder Trialkanolamin, eingesetzt. Als Füllstoffe werden anorganische Gläser, wie zum Beispiel Bariumaluminiumsilicatglas und Lithiumaluminiumsilicatglas, bevorzugt.

Nach DE 34 41 564 C2 lassen sich die Metallflächen von Adhäsivbrücken fest, dicht und spaltfrei mit dem Zahnschmelz verbinden, wenn der dafür benutzte Klebstoff neben Methacrylsäureestern und anorganischem Füllstoff aus silanisiertem Siliciumdioxid mit einer Teilchengröße bis zu 0,04 Mikrometer sowohl einen Katalysator für die chemische Kaltpolymerisation (Autopolymerisation) als auch einen Katalysator für die Photopolymerisation enthält.

Aus Schweiz Monatsschr Zahnmed. Vol. 99, 4/1989, ist ein niedrigviskoser mikrogefüllter Komposit-Zement bekannt, der durch zweistufige Photopolymerisation gehärtet wird und zunächst gelb gefärbt ist und erst durch die Endhärtung seine definitive Farbe erhält. Dieser Zement enthält zwei Initiator-Systeme mit hohem Campherchinon-Anteil für die Photopolymerisation, deren Absorptionsmaxima bei verschiedenen Wellenlängen des sichtbaren Lichtes liegen. Das Anhärtet erfolgt mit Licht einer Wellenlänge, die größer als 470 nm ist, das Endhärtet mit Licht der Wellenlänge von rund 470 nm. Durch die zunächst von der Zahnfarbe abweichende Farbe des Zements und seine nach dem Anhärtet marzipanähnliche Konsistenz läßt sich der Zement gut bearbeiten und ein Überschuß an Zement, ohne daß die Zahnschmelz beschädigt wird, rasch und sicher entfernen.

Ein ähnlicher Befestigungszement, der zusätzlich zum Katalysator für die Photopolymerisation noch einen Katalysator für die Kaltpolymerisation enthalten kann, ist aus DE 41 10 611 A1 bekannt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein pastenförmiges, monomeres (Meth)Acrylsäureester und feinteiligen anorganischen Füllstoff enthaltendes polymerisierbares Dentalmaterial zu finden, das sowohl zur Herstellung von Zahnrestaurationen, wie Zahnfüllungen, Kronen, Brücken, Verblendungen, Inlays, Onlays und künstlichen Zähnen, als auch zur Befestigung von Zahnrestaurationen und orthodontischen Vorrichtungen an den natürlichen Zähnen und zur Repa-

ratur von dentalkeramischen Teilen geeignet ist. Das Dentalmaterial soll als pastenförmige Masse weich-modellierbar sein und dennoch die Fähigkeit besitzen, die ihm beim Herstellen der Zahnrestorationen durch Modellieren gegebene Form beizubehalten. Letztere Eigenschaft wird im folgenden als Standfestigkeit bezeichnet. Mangelnde Standfestigkeit bei der Bearbeitung und Verarbeitung herkömmlicher Dentalmaterialien ist ein gravierendes Problem bei der zahntechnischen Herstellung von Zahnrestorationen. Die aus dem Dentalmaterial durch zahntechnisches Formen und Modellieren und Polymerisation hergestellten Zahnrestorationen sollen hochglanzpolierbar sein und in ihrem Verschleißverhalten und den optischen und mechanischen Eigenschaften natürlichen Zähnen nahekommen.

Das die Lösung der Aufgabe darstellende Dentalmaterial ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß der anorganische Füllstoff aus 5 - 100 Gewichts-% synthetischer kristalliner Kieselsäure mit Schichtstruktur und 0 - 95 Gewichts-% Glas besteht und die Kieselsäure eine Korngrößenverteilung von 1 - 40 Mikrometer und eine mittlere Teilchengröße von etwa 4 Mikrometer und das Glas eine Korngrößenverteilung von 0,1 - 5 Mikrometer und eine mittlere Teilchengröße von etwa 0,7 Mikrometer aufweist. Das Dentalmaterial enthält 20 - 80 Gewichts-%, vorzugsweise 40 - 75 Gewichts-%, des anorganischen Füllstoffs.

Besonders bewährte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Dentalmaterials enthalten 40 - 55 Gewichts-% des vollständig aus synthetischer kristalliner Kieselsäure mit Schichtstruktur bestehenden Füllstoffs - diese Ausführungsform wird bevorzugt, wenn das Dentalmaterial als Befestigungszement eingesetzt wird, - oder 60 - 75 Gewichts-% des Füllstoffs aus 5 - 50 Gewichts-%, vorzugsweise 10 - 30 Gewichts-%, synthetischer kristalliner Kieselsäure mit Schichtstruktur und 50 - 95 Gewichts-%, vorzugsweise 70 - 90 Gewichts-%, Glas.

Als Kieselsäure mit Schichtstruktur wird eine der synthetischen Kieselsäuren mit Schichtstruktur, wie sie zum Beispiel aus DE 34 00 130 A1 bekannt sind, eingesetzt. Die Teilchengröße der Kieselsäure und des Glases wird mittels Röntgen-Streulicht-Zentrifuge bestimmt. Kieselsäure und Glas werden vorzugsweise in silanisierter Form, zum Beispiel durch Behandlung mit 3-Methacryloyloxypropyl-trimethoxysilan, benutzt.

Besonders bewährt hat sich das Dentalmaterial, wenn das Glas einen Brechungsindex von 1,46 - 1,53 besitzt und der (Meth)Acrylsäureester-Anteil entsprechend ausgewählt wird.

Vorzugsweise ist das Glas ein Bariumaluminiumborosilicat-Glas und besteht der (Meth)Acrylsäureester-Anteil aus Monomer-Mischungen, die einen Brechungsindex von 1,49 - 1,50 und eine Viskosität von 1500 - 4000 mPa s bei 23° C aufweisen.

Für den (Meth)Acrylsäureester-Anteil geeignete Monomer-Mischungen lassen sich aus den folgenden an sich bekannten monomeren Di- und Poly(meth)acrylaten auswählen:

Diurethandi(meth)acrylat aus 2,2,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat und 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat,  
Diurethandi(meth)acrylat aus Bis-(diisocyanatomethyl)-tricyclodecan und 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat,  
Decandioldi(meth)acrylat,  
Dodecandioldi(meth)acrylat,  
Triethylenglykoldi(meth)acrylat,  
Bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)-phenyl]-dimethylmethan,  
Bis-[4-(2-hydroxy-3-acryloyloxypropoxy)-phenyl]-dimethylmethan,  
Tri(meth)acryloyloxyethoxytrimethylolpropan,  
Tetra(meth)acryloyloxyethoxypentaerythrit,  
Tetra(meth)acryloyloxyisopropoxypentaerythrit und  
Hexa(meth)acryloyloxyethoxydipentaerythrit.

Es hat sich gezeigt, daß sich ein zu 5 - 60 Gewichts-% aus monomerem Poly(meth)acrylat bestehender (Meth)Acrylsäureester-Anteil vorteilhaft auf die Abrasionsfestigkeit und die mechanischen Eigenschaften der Zahnrestorationen auswirkt. Bevorzugt wird ein (Meth)Acrylsäureester-Anteil, der zu 30 - 60 Gewichts-% aus monomerem Poly(meth)acrylat besteht.

Das Dentalmaterial kann sowohl durch Heißpolymerisation oder Kaltpolymerisation als auch durch Photopolymerisation ausgehärtet werden.

Geeignete Katalysatoren für die Heißpolymerisation sind zum Beispiel organische Peroxide, wie Dibenzoylperoxid, für die Kaltpolymerisation zum Beispiel die Redox-Systeme, vorzugsweise solche aus organischen Peroxiden und Aminen, und für die Photopolymerisation Keton/Amin-Systeme, wie sie aus GB 1 408 265 B1 bekannt sind, zum Beispiel Campherchinon/Amin.

Die Aushärtung des Dentalmaterials durch Photopolymerisation wird bevorzugt. Es enthält dann 0,1 - 0,5 Gewichts-%, vorzugsweise 0,1 - 0,3 Gewichts-%, eines Keton/Amin-Systems, wobei sich als Amine N,N-Dimethyl-p-toluidin, N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-p-toluidin und Ester der 4-Dimethylaminobenzoessäure, wie der Ethyl- und der Butoxyethylester, besonders bewährt haben. Dem Dentalmaterial kann als weiterer photoaktiver Bestandteil zusätzlich ein Benzilacetal, vorzugsweise in einer Menge von 0,02 - 0,1 Gewichts-%, zugefügt werden.

Für den Gebrauch hat sich die Formulierung des nur Katalysatoren für die Photopolymerisation enthaltenden Dentalmaterials als lagerfähiges Einkomponenten-Material in Pasten-Form bewährt. Ein zusätzlich durch Kaltpolymerisation auszuhärtendes Dentalmaterial liegt vorzugsweise als pastenförmiges Zweikomponenten-Material vor, wobei zweckmäßigerweise die Zusammensetzung der einen Paste der des Einkomponenten-Materials entspricht und die andere

Paste neben (Meth)Acrylsäureester und anorganischem Füllstoff den Katalysator für die Kaltpolymerisation, das Peroxid, enthält.

Im gebrauchsfertigen Dentalmaterial sind außerdem noch Farbpigmente, Antioxidationsmittel, Stabilisatoren und andere übliche Zusatzstoffe vorhanden.

In herkömmlichen Dentalmaterialien werden pyrogene oder gefällte Kieselsäuren aufgrund ihrer Feinteiligkeit eingesetzt, um hochglanzpolierbare Materialien zu erhalten und um nach dem Prinzip der dichtesten Kugelpackung einen möglichst hohen Füllstoff-Gehalt zu erreichen. Um Standfestigkeit zu erlangen, muß ein Füllstoff-Gehalt zwischen Geschmeidigkeit und Trockenheit der Dentalmaterialien angestrebt werden. Die Dentalmaterialien sind dann sehr fest und daraus erhaltene ausgehärtete Produkte hart und spröde, da der Monomerfilm um die Füllstoffteilchen sehr klein gehalten werden muß. Versucht man auf diesem Weg, weichere Pasten zuzubereiten, können sowohl die feinteiligen, kugelähnlichen Kieselsäureteilchen als auch die sich wie Kugeln verhaltenden feinstgemahlenden Glasteilchen aneinander vorbeigleiten, und es kommt zum beim zahntechnischen Modellieren unerwünschten Fließen daraus hergestellter Strukturen und Formen.

Überraschenderweise lassen sich durch den Einsatz synthetischer kristalliner Kieselsäuren mit Schichtstruktur in einer Korngrößenverteilung von 1 - 40 Mikrometer (Korngrößenverteilung von feinteiligen, pyrogenen oder gefällten Kieselsäuren: 0,01 - 0,4 Mikrometer) aufgrund ihrer makroporigen Schichtstruktur und ihrer blättrigen Oberflächenmorphologie sowohl die rheologischen als auch die optischen und mechanischen Zielkonflikte herkömmlicher Dentalmaterialien lösen. Das pastenförmige Dentalmaterial gemäß der Erfindung zeichnet sich durch seine weiche bis weichknetbare, nicht-klebrige Konsistenz aus; auch bei längerem modellierendem Bearbeiten behält es seine Standfestigkeit. Es läßt sich gleichmäßig verteilen, sehr dünn ausstreichen, ohne trocken zu werden und zu reißen, sowie gut formen und modellieren und zeigt, sobald die scherend-mechanische Beanspruchung aufhört, wieder die vorige Standfestigkeit. Aus dem Dentalmaterial modellierte und noch nicht durch Polymerisation ausgehärtete Formen behalten ihren Zustand; auch feinste Details der Modellation zerfließen nicht. Als Zement zur Befestigung von Zahnrestorationen und orthodontischen Vorrichtungen an damit zu versorgenden Zähnen verteilt es sich leicht und gleichmäßig im Spalt zwischen den miteinander zu verbindenden Oberflächen. Ein aus dem Spalt austretender Überschuß an Zement fließt nicht weg, sondern verhartet nach Abbau der Scherspannung am Ort des Austritts und läßt sich leicht entfernen.

In dem erfindungsgemäßen Dentalmaterial kann der Füllstoff-Gehalt niedriger gehalten werden als in herkömmlichen Dentalmaterialien, so daß mehr verbindendes Polymer die Füllstoffteilchen besser zusammenhält, wodurch das Dentalmaterial biegsamer und zäher wird. Gleichzeitig bewirkt die makroporige Schichtstruktur eine Durchdringung der Kieselsäure mit Monomer beziehungsweise Polymer, so daß die Füllstoffteilchen - anders als homogene (d. h. keine Schichtstruktur aufweisende) 1 - 40 Mikrometer große Füllstoffteilchen - die Hochglanzpolierbarkeit nicht beeinträchtigen. Das bedeutet, daß das erfindungsgemäße Dentalmaterial einen geringeren Füllstoff-Gehalt benötigt, um nicht nur zeitweise, sondern dauerhaft standfest zu sein, und weich-modellierbar eingestellt werden kann und daß die daraus hergestellten Zahnrestorationen zäh-mechanische Eigenschaften (hohe Biegefestigkeit bei mäßig hohem Biegemodul) aufweisen und trotz der "Grobheit" der Kieselsäure hochglanzpolierbar sind. Aufgrund der zäh-mechanischen Eigenschaften der Zahnrestorationen wird eine mit der des natürlichen Zahnschmelzes vergleichbare, hohe Abrasionsfestigkeit gegenüber Kontaktreibung erzielt. Infolge des hohen Polymer-Anteils und der durch die monomeren Poly(meth)acrylate bedingten hohen Vernetzung verbleiben die Füllstoffteilchen deutlich länger in der dem Verschleiß ausgesetzten Oberfläche der Zahnrestorationen. Bei der Kontaktreibung werden die feineren, harten und unelastischen Glasteilchen durch die "gröberen", polymer-durchdrungenen, elastisch nachgebenden Teilchen der Kieselsäure mit Schichtstruktur geschützt.

Die aus dem erfindungsgemäßen Dentalmaterial durch Polymerisation erhaltenen ausgehärteten Zahnrestorationen zeichnen sich durch zäh-mechanische Eigenschaften aus; speziell im Hinblick auf die Schlagzähigkeit, die Biegefestigkeit und den Biegemodul sind sie den natürlichen Zähnen ähnlich. Außerdem wird eine der des Zahnschmelzes entsprechende Abrasionsfestigkeit erreicht. Die Zahnrestorationen sind hochglanzpolierbar. Es können der Transparenz natürlicher Zähne ähnliche Transparenzeigenschaften eingestellt werden, da die Transparenz des keine Pigmente enthaltenden Dentalmaterials bei über 70% auf 1 mm Schichtstärke liegt (Zahnschmelz 70 - 80% auf 1 mm). Die Zahnrestorationen weisen ein ästhetisch ansprechendes Aussehen und einen hohen Kaukomfort auf und sind dauerhaft belastbar.

Das erfindungsgemäße Dentalmaterial eignet sich besonders zur Herstellung von Zahnfüllungen, Kronen, Brücken, Verblendungen, Inlays, Onlays und künstlichen Zähnen und als Befestigungszement. Es kann auch für die Reparatur beschädigter dentalkeramischer Teile eingesetzt werden. Möglich ist auch seine Anwendung als Reparaturmaterial für technische Keramik.

Zur näheren Erläuterung werden in den folgenden Beispielen für das erfindungsgemäße Dentalmaterial geeignete Monomer-Mischungen (Beispiele 1 - 7), beispielhafte Ausführungsformen des Dentalmaterials (Beispiele 8 - 15) und die Herstellung von Prüfkörpern daraus beschrieben. Die Eigenschaften der Prüfkörper werden bestimmt und mit denen von Prüfkörpern aus bekannten polymerisierbaren Dentalmaterialien vom Komposit-Typ (Feinhybrid) und aus Vollkeramik (Glas- und Feldspat-Basis) verglichen. In den erfindungsgemäßen Ausführungsformen werden als anorganische Füllstoffe eine synthetische kristalline Kieselsäure mit Schichtstruktur, die eine spezifische Oberfläche von 50 - 60 m<sup>2</sup>/g

und einen Brechungsindex von 1,43 aufweist, und ein feinstgemahlenes Bariumaluminiumborosilicat-Glas aus 55 Gewichts-%  $\text{SiO}_2$ , 25 Gewichts-%  $\text{BaO}$ , 10 Gewichts-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 10 Gewichts-%  $\text{B}_2\text{O}_3$  mit einem Brechungsindex von 1,53 eingesetzt.

## 5 Beispiele 1 - 7

Es werden 7 Monomer-Mischungen der in der Tabelle I angegebenen Zusammensetzung hergestellt. Tabelle II enthält den Brechungsindex und die Viskosität (23° C) der Mischungen.

Tabelle I

Beispiel	UEDMA [Gew.-%]	TCDA [Gew.-%]	DoDDMA [Gew.-%]	Bis-GMA [Gew.-%]	Bis-GA [Gew.-%]	TMPTEA [Gew.-%]	PTEA [Gew.-%]	PTPA [Gew.-%]
1	50		5	30		15		
2	50	30	5				15	
3	50		5		30			15
4		70	10				20	
5		45						55
6	30				30		40	
7	40			30		30		
UEDMA Diurethandimethacrylat aus 2,2,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat und 2-Hydroxyethylmethacrylat TCDA Diurethandiacyrlat aus Bis-(diisocyanatomethyl)-tricyclodecan und 2-Hydroxyethylacrylat DoDDMA Dodecandiolmethacrylat Bis-GMA Bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloyloxypropoxy)-phenyl]-dimethylmethan Bis-GA Bis-[4-(2-hydroxy-3-acryloyloxypropoxy)-phenyl]-dimethylmethan TMPTEA Triacryloyloxyethoxytrimethylolpropan PTEA Tetraacryloyloxyethoxypentaerythrit PTPA Tetraacryloyloxyisopropoxypentaerythrit								

Tabelle II

Beispiel	Brechungsindex	Viskosität [m Pa s]
1	1,497	2500
2	1,490	2100
3	1,499	2600
4	1,494	2900
5	1,491	3500
6	1,499	2800
7	1,500	3200

Beispiel 8

Befestigungszement (Komposit-Zement) aus	Gewichts-%
Monomer-Mischung nach Beispiel 2	51,68
Kieselsäure mit Schichtstruktur <sup>1</sup> , mittlere Teilchengröße 4 Mikrometer	48,00
Phenanthrenchinon	0,1
N,N-Dimethyl-p-toluidin	0,2
2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol	0,02

<sup>1</sup>silanisiert mit 3-MethacryloyloxypropyltrimethoxysilanBeispiel 9

Durch Photopolymerisation und Kaltpolymerisation auszuhärtender Befestigungszement in Form zweier Pasten

Paste A	Gewichts-%
Monomer-Mischung nach Beispiel 2	53,8
Kieselsäure mit Schichtstruktur <sup>1</sup> , mittlere Teilchengröße 4 Mikrometer	45,0
Dibenzoylperoxid	1,0
2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol	0,2
Paste B	
Monomer-Mischung nach Beispiel 4	49,48
Kieselsäure mit Schichtstruktur <sup>1</sup> , mittlere Teilchengröße 4 Mikrometer	50,00
Phenanthrenchinon	0,2
N,N-Dimethyl-p-toluidin	0,3
2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol	0,02

<sup>1</sup>silanisiert mit 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan

Beispiel 10

Dentalmaterial aus	Gewichts-%
Monomer-Mischung nach Beispiel 1	26,58
Bariumaluminiumborosilicat-Glas <sup>1</sup> , mittlere Teilchengröße 0,7 Mikrometer	58,5
Kieselsäure mit Schichtstruktur <sup>1</sup> , mittlere Teilchengröße 4 Mikrometer	14,5
Campherchinon	0,1
Benzildimethylaceta <sup>2</sup>	0,1
N,N-Dimethyl-p-toluidin	0,2
2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol	0,02

<sup>1</sup>silanisiert mit 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan<sup>2</sup>1,2-Diphenyl-2,2-dimethoxyethanonBeispiel 11

Dentalmaterial aus	Gewichts-%
Monomer-Mischung nach Beispiel 2	27,08
Bariumaluminiumborosilicat-Glas <sup>1</sup> , mittlere Teilchengröße 0,7 Mikrometer	58,0
Kieselsäure mit Schichtstruktur <sup>1</sup> , mittlere Teilchengröße 4 Mikrometer	14,5
Campherchinon	0,1
Benzildimethylaceta <sup>2</sup>	0,1
N,N-Dimethyl-p-toluidin	0,2
2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol	0,02

<sup>1</sup>silanisiert mit 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan<sup>2</sup>1,2-Diphenyl-2,2-dimethoxyethanon



Beispiel 12

Dentalmaterial aus	Gewichts-%
Monomer-Mischung nach Beispiel 3	27,08
Bariumaluminiumborosilicat-Glas <sup>1</sup> , mittlere Teilchengröße 0,7 Mikrometer	58,0
Kieselsäure mit Schichtstruktur <sup>1</sup> , mittlere Teilchengröße 4 Mikrometer	14,5
Campherchinon	0,1
Benzildimethylacetal <sup>2</sup>	0,1
N,N-Dimethyl-p-toluidin	0,2
2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol	0,02

<sup>1</sup>silanisiert mit 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan<sup>2</sup>1,2-Diphenyl-2,2-dimethoxyethanonBeispiel 13

Dentalmaterial aus	Gewichts-%
Monomer-Mischung nach Beispiel 4	27,08
Bariumaluminiumborosilicat-Glas <sup>1</sup> , mittlere Teilchengröße 0,7 Mikrometer	58,0
Kieselsäure mit Schichtstruktur <sup>1</sup> , mittlere Teilchengröße 4 Mikrometer	14,5
Campherchinon	0,1
Benzildimethylacetal <sup>2</sup>	0,1
N,N-Dimethyl-p-toluidin	0,2
2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol	0,02

<sup>1</sup>silanisiert mit 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan<sup>2</sup>1,2-Diphenyl-2,2-dimethoxyethanon

Beispiel 14

Dentalmaterial aus	Gewichts-%
Monomer-Mischung nach Beispiel 1	27,58
Bariumaluminiumborosilicat-Glas <sup>1</sup> , mittlere Teilchengröße 0,7 Mikrometer	59,0
Kieselsäure mit Schichtstruktur <sup>1</sup> , mittlere Teilchengröße 4 Mikrometer	13,0
Campherchinon	0,1
Benzildimethylaceta <sup>2</sup>	0,1
N,N-Dimethyl-p-toluidin	0,2
2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol	0,02

<sup>1</sup>silanisiert mit 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan<sup>2</sup>1,2-Diphenyl-2,2-dimethoxyethanonBeispiel 15

Dentalmaterial aus	Gewichts-%
Monomer-Mischung nach Beispiel 1	28,58
Bariumaluminiumborosilicat-Glas <sup>1</sup> , mittlere Teilchengröße 0,7 Mikrometer	60,0
Kieselsäure mit Schichtstruktur <sup>1</sup> , mittlere Teilchengröße 4 Mikrometer	11,0
Campherchinon	0,1
Benzildimethylaceta <sup>2</sup>	0,1
N,N-Dimethyl-p-toluidin	0,2
2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol	0,02

<sup>1</sup>silanisiert mit 3-Methacryloyloxypropyltrimethoxysilan<sup>2</sup>1,2-Diphenyl-2,2-dimethoxyethanonHerstellung der Prüfkörper

Proben des in den Beispielen 10 - 15 beschriebenen Dentalmaterials werden in offene Hohlformen aus Metall gegeben und 180 beziehungsweise 360 Sekunden lang in einem Licht-Polymerisationsgerät, wie es für das Aushärten von photopolymerisierbarem Kronen- und Brückenmaterial bekannt ist (Dentacolor XS der Firma Heraeus Kulzer GmbH, Deutschland), bestrahlt. Die so erhaltenen Prüfkörper werden für die Bestimmung von Transparenz, Abrasionsfestigkeit, Schlagzähigkeit, Biegefestigkeit und Biegemodul eingesetzt.

Bestimmung von Transparenz, Abrasionsfestigkeit, Schlagzähigkeit, Biegefestigkeit und Biegemodul

Für die Bestimmung der Transparenz werden nach ISO 10 477 20 (Durchmesser) x 1 mm große Prüfkörper und ein Farbmeßgerät benutzt. Es werden die Farbwerte über schwarzem und weißem Untergrund gemessen; die Differenz dieser Werte dient als Maß für die Transparenz.

Die Abrasionsfestigkeit wird durch Verschleißmessungen mit dem in Schweiz Monatsschr Zahnmed. Vol. 100 (1990), 953 - 960, beschriebenen Kausimulator bestimmt. Für die Verschleißmessungen werden Prüfkörper mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Dicke von 2 mm, die durch 180 Sekunden langes Bestrahlen und Polieren mit Siliciumcarbid-Schleifpapier hergestellt werden, und ein Keramik-Stäbchen als Gegenzahnstempel benutzt.

Die Schlagzähigkeit wird nach DIN 53 453 an 15 x 10 x 3 mm großen Prüfkörpern, die Biegefestigkeit und der Biegemodul nach ISO 10 477 an 25 x 2 x 2 mm großen Prüfkörpern im Dreipunktbiegetest ermittelt.

Die erhaltenen Werte für Transparenz, Abrasionsfestigkeit, Schlagzähigkeit, Biegefestigkeit und Biegemodul und - zum Vergleich dazu - die entsprechenden Werte bekannter Dentalmaterialien (Feinhybrid, Vollkeramik) werden zusammen mit einigen für Zahnschmelz und Dentin bekannten Werten in der Tabelle III angegeben.

Tabelle III

Prüfkörper	Transparenz [%]	Abrasionsfestigkeit [ $\mu\text{m}$ ]	Schlagzähigkeit [ $\text{kJ/m}^2$ ]	Biegefestigkeit [MPa]	Biegemodul [MPa]
Zahnschmelz	70-80	40-60	-	10-15	80-90 000
Dentin	60-70	-	-	40-60	13-18 000
Beispiel 10	70	70 + 10	2,5	120	9300
Beispiel 11	73	50+15	2,8	120	9700
Beispiel 12	69	60 + 12	3,2	125	9500
Beispiel 13	71	45 + 13	3,5	135	8900
Beispiel 14	70	60+15	2,8	134	8500
Beispiel 15	71	55 + 13	3,1	110	8300
Feinhybrid (Vgl.)	40 - 50	90 - 120	1,5 - 2,0	120 - 200	13 - 20 000
Vollkeramik (Vgl.)	70 - 80	40 - 60	1 - 1,5	80 - 120	80 - 120 000

### Patentansprüche

1. Polymerisierbares Dentalmaterial, das monomere (Meth)Acrylsäureester, feinteiligen anorganischen Füllstoff und einen Polymerisationskatalysator enthält, dadurch gekennzeichnet, daß der anorganische Füllstoff aus 5 - 100 Gewichts-% synthetischer kristalliner Kieselsäure mit Schichtstruktur und 0 - 95 Gewichts-% Glas besteht und die Kieselsäure eine Korngrößenverteilung von 1 - 40 Mikrometer und eine mittlere Teilchengröße von etwa 4 Mikrometer und das Glas eine Korngrößenverteilung von 0,1 - 5 Mikrometer und eine mittlere Teilchengröße von etwa 0,7 Mikrometer aufweist.
2. Dentalmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es 20 - 80 Gewichts-% des anorganischen Füllstoffs enthält.
3. Dentalmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es 40 - 75 Gewichts-% des anorganischen Füllstoffs enthält.
4. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der anorganische Füllstoff zu 40 - 55 Gewichts-% darin enthalten ist und vollständig aus der Kieselsäure besteht.
5. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der anorganische Füllstoff zu 60 - 75 Gewichts-% darin enthalten ist und aus einem Gemisch aus 5 - 50 Gewichts-% der Kieselsäure und 50 - 95 Gewichts-% des Glases besteht.
6. Dentalmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch aus 10 - 30 Gewichts-% der Kieselsäure und 70 - 90 Gewichts-% des Glases besteht.
7. Dentalmaterial nach Anspruch 1, 2, 3, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas einen Brechungsindex von 1,46 - 1,53 aufweist.

8. Dentalmaterial nach Anspruch 1, 2, 3, 5, 6 oder 9 dadurch gekennzeichnet, daß das Glas ein Bariumaluminiumborosilicat-Glas ist.
9. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kieselsäure und das Glas silanisiert sind.
10. Dentalmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es als monomere (Meth)Acrylsäureester mindestens ein monomeres Di(meth)acrylat aus der Gruppe Diurethandi(meth)acrylat aus 2,2,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat und 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, Diurethandi(meth)acrylat aus Bis-(diisocyanatomethyl)tricyclodecan und 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, Decandioldi(meth)acrylat, Dodecandioldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Bis-[4-(2-hydroxy-3-methacryloxypropoxy)-phenyl]-dimethylmethan und Bis-[4-(2-hydroxy-3-acryloyloxypropoxy)phenyl]dimethylmethan und mindestens ein monomeres Poly(meth)acrylat aus der Gruppe Tri(meth)acryloyloxyethoxytrimethylolpropan, Tetra(meth)acryloyloxyethoxypentaerythrit, Tetra(meth)acryloyloxyisopropoxypentaerythrit und Hexa(meth)acryloyloxyethoxydipentaerythrit enthält.
11. Dentalmaterial nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die monomeren (Meth)Acrylsäureester zu 5 - 60 Gewichts-% aus monomerem Poly(meth)acrylat bestehen.
12. Dentalmaterial nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die monomeren (Meth)Acrylsäureester zu 30 - 60 Gewichts-% aus monomerem Poly(meth)acrylat bestehen.
13. Verwendung des Dentalmaterials nach einem der Ansprüche 1 - 12 zur Herstellung von Zahnfüllungen, Kronen, Brücken, Verblendungen, Inlays, Onlays und künstlichen Zähnen, als Befestigungszement, zur Reparatur von dentalkeramischen Teilen und als sonstiges Material für prothetische, konservierende und präventive Zahnbehandlungen.